

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-365822

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/147
G03G 9/08
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 21/14

(21)Application number : 2001-308556

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.2001

(72)Inventor : SAKON HIROTA
KOSUGE AKIO
NIIMI TATSUYA
KOJIMA SHIGETO

(30)Priority

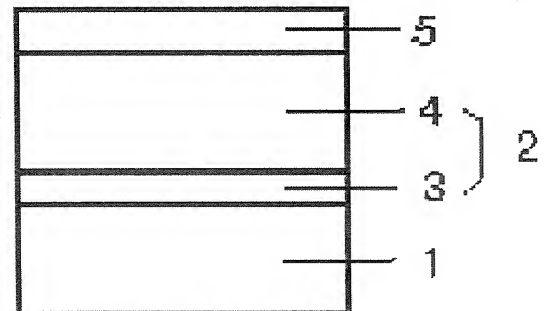
Priority number : 2000342999 Priority date : 10.11.2000 Priority country : JP
2001105675 04.04.2001 JP

(54) LAMINATE TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING APPARATUS AND PROCESS CARTRIDGE FOR IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoreceptor having no adverse effect on high definition imagewise laser exposure and excellent in mechanical durability even if it is made a thinned film, to provide an image forming method and apparatus not causing image abnormalities such as image running unlike a conventional, highly wear-resistant photoreceptor and excellent in mechanical durability, to provide an apparatus including a photoreceptor having an extremely small amount of surface layer material which is controllably worn and a cleaning means capable of removing materials sticking to the surface layer and to provide an image forming method.

SOLUTION: In the laminate type electrophotographic photoreceptor obtained by forming at least an electric charge generating layer 3, an electric charge transporting layer 4 and a protective layer 5 on an electrically conductive substrate 1, the protective layer contains a filler and the filler content in an arbitrary cross section of the protective layer is 3 to 5% in terms of area occupation ratio in the cross section. The particle size distribution of the filler has the peak at 0.2 to 0.3 μm and the area occupied by filler particles of $\geq 0.3 \mu\text{m}$ in an arbitrary cross section of the protective layer is 10 to 30% of the area occupied by the entire filler in the plane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3868785

[Date of registration] 20.10.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-365822

(P2002-365822A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 3	G 0 3 G 5/147	5 0 3 2 H 0 0 5
9/08	3 7 2	9/08	3 7 2 2 H 0 2 7
15/02	1 0 1	15/02	1 0 1 2 H 0 6 8
15/08	5 0 7	15/08	5 0 7 L 2 H 0 7 7
21/14		21/00	3 7 2 2 H 2 0 0
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-308556 (P2001-308556)

(22) 出願日 平成13年10月4日 (2001. 10. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2000-342999 (P2000-342999)

(32) 優先日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-105675 (P2001-105675)

(32) 優先日 平成13年4月4日 (2001. 4. 4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 左近 洋太
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 小菅 明朗
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100105681
弁理士 武井 秀彦

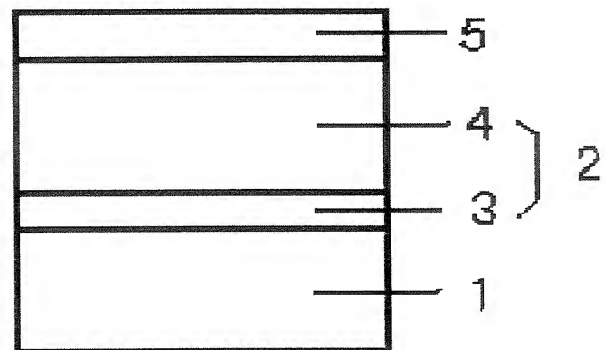
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高精細レーザ画像露光に悪影響を与えず、また、薄膜化しても機械的耐久性に優れた感光体を提供し、さらに、従来の高耐摩耗性感光体に見られた、画像流れ等の異常画像のない、機械的耐久性に優れた画像形成方法、装置を提供し、さらに、制御可能な極微量の摩耗性表層を有する感光体と、表層付着物質を除去可能とするクリーニング手段を含めた装置、画像形成方法を提供する。

【解決手段】 導電性基体1上に少なくとも電荷発生層3、電荷輸送層4及び保護層5を形成してなる積層型電子写真感光体において、該保護層がフィラーを含有し、保護層の任意断面におけるフィラー含有量がその平面内での面積占有率として3～5%であり、フィラーの粒径分布において、0.2～0.3 μmにピークを有し、さらに保護層の任意断面における粒径0.3 μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積の10～30%である積層型電子写真感光体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び保護層を形成してなる積層型電子写真感光体において、該保護層がフィラーを含有し、保護層の任意断面におけるフィラー含有量がその平面内での面積占有率として 3～5%であり、フィラーの粒径分布において、0.2～0.3 μm にピークを有し、さらに保護層の任意断面における粒径 0.3 μm 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積の 10～30%であることを特徴とする積層型電子写真感光体。

【請求項 2】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング処理を施して行なう画像形成方法において、請求項 1 に記載の積層型電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 感光体表面に滑材を供給、塗布することを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 現像部に供給されるトナー中に粉末状滑材を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング処理を施して行なう画像形成方法において、非画像形成時に現像部より感光体表面上のトナーを回収する工程とクリーニング部により感光体上のトナーを回収する工程を繰り返し、感光体表面を清浄化することを特徴とする請求項 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする請求項 2 乃至 5 のいずれか 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 帯電部材に対し、直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項 6 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置において、請求項 1 に記載の積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 9】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置において、請求項 1 に記載の積層型電子写真感光体を具備し、かつ、粉末状滑材含有トナーを現像部に供給する手段、および／または非画像形成時に現像部より感光体表面にトナーを付着する工程とクリーニング部において感光体表面のトナーを回収する工程を繰り返す手段からなる感光体清浄化手段を具備することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】 感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の画像形成装置。

【請求項 11】 帯電部材に対し、直流成分に交流成分

を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項 10 に記載の画像形成装置。

【請求項 12】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、請求項 1 に記載の積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【請求項 13】 少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、請求項 1 に記載の積層型電子写真感光体を具備し、かつ、粉末状滑材含有トナーを現像部に供給する手段、および／または非画像形成時に現像部より感光体表面にトナーを付着する工程とクリーニング部において感光体表面のトナーを回収する工程を繰り返す手段からなる感光体清浄化手段を具備することを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【請求項 14】 感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【請求項 15】 帯電部材に対し、直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項 14 に記載の画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層型電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジに関し、さらに詳しくは、光感度が高く、しかも高速電子写真プロセスに対して優れた耐久性を有し、安定した画像を得ることのできる積層型電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジに関するものである。

【0002】

【従来の技術】カールソンプロセスや、このプロセスの種々の変形プロセスを用いた電子写真方法が、複写機、プリンター等に広く使用されている。この電子写真方法に用いられる電子写真感光体（以下、単に感光体と言うことがある）としては、安価、大量生産性、無公害性等の利点から、近年、有機系の感光体材料が汎用されてきている。感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後、光照射することにより、光は電荷発生材料により吸収され、光を吸収した電荷発生材料は電荷担体を発生し、この電荷担体は電荷輸送材料に注入され、帯電によって生じている電界にしたがって電荷輸送層（ないしは感光層）中を移動し、感光体表面の電荷を中和することにより静電潜像を形成するというものである。

【0003】有機系の感光体には、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される光導電性樹脂、2，4，7-トリニトロフルオレノン（PVK-TNF）に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせ用いる機能分離型の感光体等が知られており、特に、機能分離型の感光体が注目され、実用化されている。

【0004】有機系の感光体材料は、従来から種々のものが開発されているが、これらを実用化できる優れた感光体とするには、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性等の電子写真特性、耐摩耗性等の機械的耐久性、熱、光、放電生成物等に対する化学的安定性等、様々な特性が要求される。とりわけ、電子写真システムの小型化が望まれるに至って、感光体は小径化を余儀なくされ、通紙枚数に応じて進行する感光体の摩耗現象に対してその耐久性に対する要求が大きくなってきている。

【0005】このように耐摩耗性を主とする機械的耐久性が強く要望されるようになってきたが、従来の有機系感光体及びこれを用いる電子写真プロセスでは、有機物の耐摩耗性の低さから、十分な耐久性が得られていない現状である。さらに、耐摩耗性に対する要求は、出力画像の高精細化に対して感光層の薄膜化が必須であることが明らかとなり、摩耗に対する余裕度が厳しくなっていることにもよる。

【0006】感光層厚が、出力画像の高精細化に特に影響が大きい理由は、以下のように考えられている。例えば、積層型負帯電OPCの場合、露光入射光により電荷発生層で生成した正負のキャリアのうち電子は基体に吸収されるが、ホールは電荷輸送層を移動して感光体表面の電子と再結合して消滅する。この対消滅により、ホールを感光体表面に引き上げる電界は次第に弱くなり、光の当たっていない領域に向けてホールは移動するようになる。これは、キャリアの感光体表面方向への拡散現象といわれていて、露光入射光に忠実な潜像の形成を妨げ解像度の低下という画像劣化を招く要因となる。この拡散現象において、電荷輸送層厚はその影響が大きく、その層厚を薄くすることは、解像度の維持に対して非常に効果的である。さらに、近年主流となってきたレーザ露光において、その露光は従来のハロゲンランプ等の露光とは異なり、露光に関する入射フォトン流速は、ハロゲンランプの場合に比べ、約107倍大きい。そのため、生成するキャリア密度が極めて大きくなり、電荷輸送層に流れ出た電荷より電荷発生層の電界が弱められて、キャリア移動速度に影響、レーザビーム中心近くに生成したキャリアの感光体表面への到達が遅延することにもなる。このようにして生じる空間電荷分布は、感光体表面に平行方向のキャリアの拡散を生じやすくし、解像度低下に影響がより大きくなる。

【0007】さて、有機系感光体において耐摩耗性を向上させる方法として、金属あるいは金属酸化物からなるフィラーを含有する保護層を設けるものが、特開昭57-30846号公報に開示されている。この方法は、フィラーの平均粒径を $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 以下として保護層の透明性を高め、残留電位の上昇を抑制しようとするものである。また、保護層にフィラーとともに電荷輸送物質を含有させる方法が、特開平4-281461号公報に開示されており、耐摩耗性を維持しつつ、残留電位の上昇を抑制可能であるとしている。さらに、残留電位の上昇を抑制させるものとして、保護層中にフィラーとともに有機酸を含有させるもの（特開昭53-133444号公報、特開昭55-157748号公報記載）、電子受容性物質を含有させるもの（特開平2-4275号公報記載）が開示されている。また、特開平8-234455号公報には、フィラーを含有する電荷輸送層において、フィラーと電荷輸送層との屈折率差が0.1以上であり、粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ の粒子を 1mm^2 あたり $1\times 10^4\sim 2\times 10^5$ 個含有するものが開示されている。

【0008】さらに、特開平8-339092号公報には、電子写真感光体の最表面層に体積平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下であり、数平均粒子直径と重量平均粒子直径の比が1以上2以下である無機粒子を含有するものが開示されている。

【0009】しかしながら、これらの方法は、耐摩耗性は良好であるもののトナー成分等によるフィルミングを生じやすいものであったり、フィラーの保護層中での分散性が良好でないことによる凝集体により、クリーニングブレードの密着性が低下してクリーニング不良を生じやすいものであったり、また、感光体の静電的安定性や耐久性に悪影響を与えやすいものであったりして、未だ所望の特性が得られていないのが実情であった。特に、保護層成分としての無機微粒子の形態的条件は上記感光体特性に大きく影響し、それについては特開平8-339092に一部詳述されているが、その保護層内での実際の存在状態ではなく、分散液の状態における粒径分布がシャープであり、かつ粗大粒子を含まないとするにとどまり、未だ所望の感光体特性と耐久性等の両立は達成できないものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来になく安定でかつ高耐久な高速電子写真プロセスを実現可能な積層型電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することをその課題とするものである。すなわち、近年主流となってきたレーザを書き込み光源とする高耐久デジタル系高速電子写真プロセスに好適に利用できる電子写真感光体を提供することを課題とし、高精細レーザ露光による画像露光に悪影響を与えず、また、加えて出力画像の高精細化を意図する感光体の薄膜化において、問題となる

機械的耐久性に優れた感光体の提供を目的とし、さらに、従来の高耐摩耗性感光体に見られた、画像流れ等の異常画像を生じることのない、機械的耐久性に優れた画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することを目的とするものである。さらに、高信頼な電子写真システムにとって感光体の摩耗が少ないことの必要性は明らかであるが、必ずしも耐摩耗性が高ければ良いというものではなく、感光体表層を清浄に保つべく表層劣化物質除去を可能とする一定限

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するべく検討を重ねた結果、感光体の保護層にフィラーを含有させ、かつそれらの保護層中での存在形態を一定のものとするにより、高速電子写真プロセスに対して優れた耐久性を有し、耐摩耗性に優れた感光体とすることができるとともに、さらに該感光体表層に極微量の摩耗性を保有せしめることにより安定で優れた画像特性を有する感光体を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、該保護層上に滑材を供給することにより、耐摩耗性が良好な状態でのフィルミ

【0012】すなわち、上記課題は、本発明の(1)「導電性基体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び保護層を形成してなる積層型電子写真感光体において、該保護層がフィラーを含有し、保護層の任意断面におけるフィラー含有量がその平面内での面積占有率として3~5%であり、フィラーの粒径分布において、0.2~0.3 μ mにピークを有し、さらに保護層の任意断面における粒径0.3 μ m以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積の10~30%であることを特徴とする積層型電子写真感光体」により

達成される。

【0013】また、上記課題は、本発明の(2)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング処理を施して行なう画像形成方法において、前記第(1)項に記載の積層型電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法」、(3)「感光体表面に滑材を供給、塗布することを特徴とする前記第(2)項に記載の画像形成方法」、(4)「現像部に供給されるトナー中に粉末状滑材を含有することを特徴とする前記第(3)項に記載の画像形成方法」、(5)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング処理を施して行なう画像形成方法において、非画像形成時に現像部より感光体表面にトナーを付着させる工程とクリーニング部により感光体上のトナーを回収する工程を繰り返し、感光体表面を清浄化することを特徴とする前記第(4)項に記載の画像形成方法」、(6)「感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする前記第(2)項乃至第(5)項のいずれか1に記載の画像形成方法」、(7)「帯電部材に対し、直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする前記第(6)項に記載の画像形成方法」により達成される。

【0014】また、上記課題は、本発明の(8)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置において、前記第(1)項に記載の積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置」、(9)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置において、前記第(1)項に記載の積層型電子写真感光体を具備し、かつ、粉末状滑材含有トナーを現像部に供給する手段、および/または非画像形成時に現像部より感光体表面にトナーを付着する工程とクリーニング部において感光体表面のトナーを回収する工程を繰り返す手段からなる感光体清浄化手段を具備することを特徴とする画像形成装置」、(10)「感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載の画像形成装置」、(11)「帯電部材に対し、直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする前記第(10)項に記載の画像形成装置」により達成される。

【0015】更にまた、上記課題は、本発明の(12)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、前記第(1)項に記載の積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」、(13)「少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有す

る画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、前記第(1)項に記載の積層型電子写真感光体を具備し、かつ、粉末状滑材含有トナーを現像部に供給する手段、および/または非画像形成時に現像部より感光体表面にトナーを付着する工程とクリーニング部において感光体表面のトナーを回収する工程を繰り返す手段からなる感光体清浄化手段を具備することを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」、(14)「感光体への帯電手段が感光体に対し、接触もしくは近接配置されたものであることを特徴とする前記第(12)項または第(13)項に記載の画像形成装置用プロセスカートリッジ」、(15)「帯電部材に対し、直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加することにより、感光体に帯電を与えることを特徴とする前記第(14)項に記載の画像形成装置用プロセスカートリッジ」により達成される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明を図面に基いて説明する。図1は、本発明の積層型電子写真感光体の概略断面図である。図2は、本発明の他の積層型電子写真感光体の概略断面図である。電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(3)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(4)とが、積層形成されている。本発明においては、このような電子写真感光体の表層として保護層が形成される。この保護層(5)については後記する。

【0017】導電性支持体(1)は、体積抵抗 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金等の金属、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物を、蒸着又はスパッタリングにより、フィルム状又は円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレス等の板又はそれらを素管化後、切削、超仕上げ、研磨等で表面処理した管等からなるものである。

【0018】電荷発生層(3)は、電荷発生材料を主成分とする層である。電荷発生材料には、無機または有機材料が用いられ、代表的なものとしては、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、フタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料、セレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、アモルファス・シリコン等が挙げられる。これら電荷発生材料は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0019】電荷発生層(3)は、電荷発生材料を適宜バインダー樹脂とともに、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、2-ブタノン、ジクロロエタン等の溶媒を用いて、ボールミル、アトライター、サンドミルなどにより分散し、分散液を塗布することにより形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ピ

ードコート法等により行なう。適宜用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂等を挙げることができる。バインダー樹脂の量は、重量基準で電荷発生材料1部に対して0~2部が適当である。電荷発生層(3)は、公知の真空薄膜作製法によっても形成することができる。電荷発生層(3)の膜厚は、通常は $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ である。

【0020】電荷輸送層(4)は、電荷輸送材料及びバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。電荷輸送材料のうち、低分子電荷輸送材料には、電子輸送材料と正孔輸送材料とがある。電子輸送材料としては、例えば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド等の電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送材料は、単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0021】正孔輸送材料としては、例えば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。これらの正孔輸送材料は、単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0022】また、電荷輸送材料として高分子電荷輸送材料を用いる場合、適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥して電荷輸送層を形成してもよい。高分子電荷輸送材料は、上記低分子電荷輸送材料に電荷輸送性置換基を主鎖又は側鎖に有した材料であればよい。さらに必要により、高分子電荷輸送材料にバインダー樹脂、低分子電荷輸送材料、可塑剤、レベリング剤、潤滑剤等を適量添加することもできる。

【0023】電荷輸送材料と共に電荷輸送層(4)に使用されるバインダー樹脂としては、ポリスチレン樹脂、

スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルトルエン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0024】溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、2-ブタノン、モノクロルベンゼン、ジクロルエタン、塩化メチレン等が挙げられる。電荷輸送層(4)の厚さは、5〜30 μ mの範囲で所望の感光体特性に応じて適宜選択すればよい。所望により電荷輸送層(4)に添加される可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等、樹脂に汎用の可塑剤を挙げることができ、その使用量は、重量基準でバインダー樹脂に対して0〜30%程度が適当である。所望により電荷輸送層(4)に添加されるレベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられ、その使用量は、重量基準でバインダー樹脂に対して0〜1%程度が適当である。

【0025】本発明においては、感光層に含有される電荷輸送材料の含有量は、電荷輸送層の40重量%以上とするのが好ましい。40重量%未満では、感光体へのレーザ書き込みにおけるパルス光露光において、高速電子写真プロセスでの十分な光減衰時間が得られず好ましくない。本発明の感光体における電荷輸送層移動度は、 $2.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の範囲の電荷輸送層電界強度の条件下で、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましい。この移動度は、各使用条件下でこれを達成するように構成を適宜調整できる。この移動度は、従来公知のTOF法により求めればよい。

【0026】本発明の積層型電子写真感光体には、導電性支持体(1)と感光層との間に下引き層を形成することができる。下引き層は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層の溶剤を用いて塗布することを考慮すると、一般の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン、等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化

型樹脂等が挙げられる。また、下引き層には、モアレ防止、残留電位の低減等のために、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物の微粉末を加えてもよい。この下引き層は、上記の感光層と同様、適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。さらに、下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用して、例えば、ゾルーゲル法等により形成した金属酸化物層を用いることも有用である。この他に、下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化したものにより形成したもの、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ITO 、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作製法により形成したものも有効である。下引き層の膜厚は、0〜5 μ mが適当である。

【0027】本発明の積層型電子写真感光体には、表層として、感光層の保護及び耐久性の向上を目的にフィラーを含有する保護層(5)を感光層の上に形成するものである。この保護層(5)に使用される材料としては、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、AS樹脂、AB樹脂、BS樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。

【0028】保護層(5)には、耐摩耗性を向上する目的でフィラーが添加される。このフィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、あるいは酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム、チタン酸カリウム等の無機材料からなる微粉末が挙げられる。保護層(5)に添加されるフィラーの量は、重量基準で通常は10〜40%、好ましくは20〜30%である。フィラーの量が、10%未満では、摩耗が大きく耐久性に劣り、40%を越えると、露光時における明部電位の上昇が著しくなると、感度低下が無視できなくなるので望ましくない。さらに、保護層(5)には、フィラーの分散性を向上させるために分散助剤を添加することができる。添加される分散助剤は塗料等に使用されるものが適宜利用でき、その量は重量基準で通常は含有するフィラーの量に対して0.5〜4%、好ましくは1〜2%である。また、保護層(5)には、前述の電荷輸送材料を添加することも有効であり、さらに酸化防止剤も必要に応

じて添加することができる。酸化防止剤については後述する。

【0029】保護層（５）の形成法としては、スプレー法等通常の塗布法が採用される。保護層（５）の厚さは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 程度が適当である。本発明においては、保護層におけるフィラーの存在形態を一定のものとするのが耐摩耗性、画像特性に対して重要である。つまり、保護層の存在により感光層の感度、静電的安定性を損なわず、かつ露光の精細性を損なわず、耐摩耗性にもとづく薄膜化により、さら

に高精細化と高速応答性に寄与できるものである。

【0030】無機微粒子を保護層に含有させることによる耐摩耗性の向上は、従来の保護層を有しない有機感光体に対して飛躍的な効果を奏するものであるが、電子写真システムにおいて単に耐摩耗性が高ければ良いというものではなく、極微量の摩耗を制御できることが良好な画像特性を維持する上で好ましい。本発明の構成では、まず保護層の耐摩耗性を基本的に決定しているのが、保護層内での無機微粒子存在量すなわち保護層の任意断面における無機微粒子によるその平面内での面積占有率と無機微粒子の粒径分布であり、その面積占有率が $3 \sim 5\%$ であって、フィラーの粒径分布において、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ にピークを有することが好ましい。発明者らの検討の結果、フィラーが少ない場合には耐摩耗性が不十分でありフィラーが多い場合には、残留電位の上昇、感度低下、解像度低下を招くことが確認された。一方、粒径分布も同じく残留電位、感度、解像度に影響することが確認された。さらに、重要なことは保護層の任意断面における粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積が、その平面内での全フィラー占有面積の $10 \sim 30\%$ であることであって、これは画像流れ等の異常画像抑制に効果を有することが確認された。すなわち、大勢を占める $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のフィラーに対してそれより粒径の大きいフィラーの存在量が本発明の範囲にあるとき極微量摩耗制御が可能となるためであると考えられる。なお、この場合の粒径は二次粒子を含むものであっても良い。粒径の大きいフィラーとしては、一次粒子としての粒径でも良いが、凝集体である二次粒子としての粒径でも同様の効果が期待できる。すなわち、本発明でのフィラー粒径とは、保護層内で一次粒子として存在する場合は、一次粒子そのものの粒径を表わすが、一次粒子の集合体（二次粒子）が分散されてなる場合は、二次粒子を同様にフィラーとしてその二次粒子の粒径で定義する。この一次粒子と二次粒子は混在するものであっても良い。

【0031】上記保護層におけるフィラーの存在形態の制御は、使用するフィラー材料の粒径とその分布、塗工液処方、塗工装置により可能であるが、特に塗工液処方における分散助剤の利用が有効である。分散助剤の添加量により層内でのフィラーの分散性は向上するが、多

ざるときには異常画像の原因にもなることも考慮し、使用するフィラーに応じて上記のフィラー存在形態に近くなるように添加量を調整する。

【0032】本発明のフィラー存在形態の確認は以下のようにして行なった。保護層を任意の面で切断し、その断面に導電化処理をしたのち、電界放出型走査電子顕微鏡を使用して断面形状を撮影した。続いて断面形状をイメージスキャナによりパーソナルコンピュータに取り込み、Media Cybernetics, L. P.

製、Image Pro Plus 画像処理ソフトウェアにより該面内に存在する各フィラーの径と面積を算出しその分布状態からフィラー存在形態を評価した。

【0033】本発明においては、感光層と保護層との間に別の中間層を形成することも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。このバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等を挙げることができる。中間層の形成法としては、上記の通常の塗布法が採用される。中間層の厚さは、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0034】また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、さらに各層に酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質およびレベリング剤を添加することができる。各層に添加できる酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアジド]グリコールエステル、トコフェロール類等のフェノール系化合物、*N*-フェニル-*N*-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*-ジ-*s*-*c*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*-*s*-*c*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*-ジ-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*-ジメチル-*N*, *N*-ジ-*t*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン等のパラフェニレンジア

ミン類、2, 5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノ、
2, 6-ジドデシルヒドロキノ、2-ドデシルヒ
ドロキノ、2-ドデシル-5-クロロヒドロキノ
ン、2-*t*-オクチル-5-メチルヒドロキノ、2
- (2-オクタデセニル) -5-メチルヒドロキノ
等のヒドロキノ類、ジラウリル-3, 3-チオジ
プロピオネート、ジステアリル-3, 3-チオジ
プロピオネート、ジテトラデシル-3, 3-チオ
ジプロピオネート等の有機硫黄化合物類、トリ
フェニルホスフィン、トリ (ノニルフェニル)
ホスフィン、トリ (ジニルフェニル) ホス
フィン、トリクレジルホスフィン、トリ
 (2, 4-ジブチルフェノキシ) ホスフィン等の有機
燐化合物類が挙げられる。

【0035】各層に添加できる可塑剤として、例えば、
リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ
オクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロ
ルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチ
ル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェ
ニル等のリン酸エステル系可塑剤、フタル酸ジメチル、
フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ
ブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-2-エチル
ヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-*n*-
オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、
フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル
酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸
ブチルベンジル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸メ
チルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブ
チル、フマル酸ジオクチル等のフタル酸エステル系可塑
剤、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ
-*n*-オクチル、オキシ安息香酸オクチル等の芳香族カル
ボン酸エステル系可塑剤、アジピン酸ジブチル、アジ
ピン酸ジ-*n*-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘ
キシル、アジピン酸ジ-*n*-オクチル、アジピン酸-*n*-
オクチル-*n*-デシル、アジピン酸ジイソデシル、ア
ジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキ
シル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバ
シン酸ジブチル、セバシン酸ジ-*n*-オクチル、セバシ
ン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-2-エト
キシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシ
ル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフ
タル酸ジ-*n*-オクチル等の脂肪族二塩基酸エステル系
可塑剤、オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸
エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリス
リトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエス
テル、トリアセチン、トリブチリン等の脂肪酸エステル
誘導体系可塑剤、アセチルリシノール酸メチル、アセチ
ルリシノール酸ブチル、ブチルフタルブチルグリコレ
ート、アセチルクエン酸トリブチル等のオキシ酸エス
テル系可塑剤、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、
エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デ

シル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステア
リン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオク
チル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシル等のエポ
キシ可塑剤、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリ
エチレングリコールジ-2-エチルブチラート等の二
価アルコールエステル系可塑剤、塩素化パラフィン、塩
素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化
脂肪酸メチル等の含塩素可塑剤、ポリプロピレンアジペ
ート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセ
チル化ポリエステル等のポリエステル系可塑剤、*p*-トル
エンスルホンアミド、*o*-トルエンスルホンアミド、
p-トルエンスルホンエチルアミド、*o*-トルエンスル
ホンエチルアミド、トルエンスルホン-*N*-エチルアミ
ド、*p*-トルエンスルホン-*N*-シクロヘキシルアミド
等のスルホン酸誘導体系可塑剤、クエン酸トリエチル、
アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、ア
セチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2
-エチルヘキシル、アセチルクエン酸-*n*-オクチルデ
シル等のクエン酸誘導体系可塑剤、その他、ターフェニ
ル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2-ニトロジ
フェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチル等
が挙げられる。

【0036】各層に添加できる紫外線吸収剤として、例
えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒド
ロキシベンゾフェノン、2, 2, 4-トリヒドロキシベン
ゾフェノン、2, 2, 4, 4-テトラヒドロキシベン
ゾフェノン、2, 2-ジヒドロキシ-4-メトキシベン
ゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、フェニル
サルシレート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-
ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のサルシレ
ート系紫外線吸収剤、(2-ヒドロキシフェニル) ベン
ゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ
ル) ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-メチル
フェニル) ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-3-
ターシャリブチル-5-メチルフェニル) 5-クロロベン
ゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収
剤、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレ
ート、メチル-2-カルボメトキシ-3 (パラメトキシ) ア
クリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニ
ッケル (2, 2-チオビス (4-*t*-オクチル) フェノレ
ート) ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオ
カルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、
コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェート等のク
エンチャー (金属錯塩系) 紫外線吸収剤、ビス (2, 2,
6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、
ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ
ジル) セバケート、1- [2- [3- (3, 5-ジ-*t*-
ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキ
シ] エチル] -4- [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-
4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -2,

2, 6, 6-テトラメチルピリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ〔4, 5〕ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジン等のHALS（ヒンダードアミン）系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0037】本発明は、このように導電性基体上に感光層及び保護層を形成し、所望により下引き層、中間層を形成した電子写真感光体であって、該保護層にフィラーを含有させることによって、摩耗に対する耐性を向上させ、耐久性を良好にするものである。さらに、本電子写真感光体は、前述したように保護層におけるフィラーの存在形態を一定のものとするにより高速電子写真プロセスに対しても優れた耐久性、安定性を有し、耐摩耗性に優れた感光体である。さらに、該保護層上に滑材を供給することにより耐摩耗性が良好な状態でのフィルミ

ング抑制が可能であり、さらにまた、該感光体を具備する電子写真プロセスにおいて、非画像形成時に感光体上へのトナー付着とクリーニング部でのトナー回収動作の繰り返しにより、耐摩耗性を保持した上での画像流れ抑制に効果を有するものである。ここで用いる滑材としては、ステアリン酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等の脂肪酸金属セッケンや、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデンやPFA等のフッ素樹脂微粉末、ポリエチレンやポリプロピレン等のエチレン系樹脂微粉末等が挙げられる。特に、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムが好ましい。

【0038】感光体上に供給する滑材の量は、多すぎる場合には、転写出力画像上への出力量も多くなり、定着不良の原因となり好ましくない。また、滑材の供給過剰により、感光体表面の摩擦係数が0.1程度に低下した場合には、画像濃度低下を引き起こし好ましくない。一方、少ない場合には、トナー成分の感光体上へのフィルミ

ングが発生し、画像流れや中間調の不均一性を招き好ましくない。例えば、トナー中にステアリン酸亜鉛を含有させ感光体表面に供給する場合には、トナー中に0.1～0.2重量%の含有量が好ましい。

【0039】本発明による画像形成プロセスでは、非画像形成時に感光体へのトナー付着とクリーニング部でのトナー回収動作により、耐摩耗性を保持した状態で感光体表面へのフィルミ

場合においては、上記と同様の動作条件になるように適宜調整すれば良い。

【0040】以上のように耐摩耗性が向上することにより感光体の薄膜化が可能となり、この薄膜領域では、出力画像の高精細化に好適であり、画像形成装置として非常に有利となる。

【0041】本発明はさらに、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング処理を施して行なう画像形成方法であって、上記積層型電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法及び少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置であって、上記積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置を提供する。

【0042】ところで、感光層の膜割れが発生すると、感光体の電気特性（帯電性能や光減衰性能等）が変化し、所定の作像プロセスが行なえなくなり、最終アウトプットとなるハードコピーの品質を維持することが困難になる。この膜割れは、電子写真プロセスにおいて、感光体と他の作像ユニットが接触する部位全てにおいて発生するが、最も問題となるユニットは、感光体に残留するトナーを力学的に除去するクリーニングユニット（ブレード or ブラシ）である。他のユニットによる摩耗はあるものの、実質寿命に影響するほどではない。クリーニングユニットで発生する摩耗は、主に二つの形態に分けられる。一つは、感光体とブレード（ブラシ）に発生する剪断力による摩耗、もう一つは、トナーがブレード（ブラシ）と感光体に挟まれて、砥石のような働きをして摩耗するざらつき摩耗である。これらに対して、感光体

にフィラーを含有する保護層を設け、かつ保護層におけるフィラーの存在形態を一定のものとするにより、高速電子写真プロセスに対しても優れた耐久性、安定性を有し、耐摩耗性に優れた感光体が得られることが判明した。

【0043】次に、図面に基づいて、本発明の画像形成方法及び画像形成装置を説明する。図3は、本発明の画像形成方法及び画像形成装置を示す概略図である。感光体（6）は、導電性支持体上に感光層を形成してなっている。感光体（6）は、ドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであってもよい。必要に応じて、転写前チャージャ（7）、転写チャージャ、分離チャージャ、クリーニング前チャージャ（8）が配置され、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラをはじめとする公知の手段が用いられる。帯電部材（9）は感光体と当接していても良いが、両者の間に適当なギャップ（10～200μm程度）を設けた近接配置とすることにより両者の摩耗量が低減できるとともに帯電部材へのトナーフィルミ

ングを抑制でき良好に使用できる。特に、本発明の感光体においては50μm程度

のギャップを設けることで良好な特性を維持することができ、これは保護層の表面状態の影響を小さくできるためと考えられる。帯電部材(9)に印加する電圧は、帯電の安定化と帯電ムラの抑制のため直流成分に交流成分を重ねたものとするのが効果的である。しかしながら、帯電が安定化される反面、直流成分のみ印加した場合に比べ、プロセス中に使用した感光体の表面層が摩耗しやすいことがわかっている。この場合にも本発明の感光体では耐摩耗性の高さから全く問題なく良好な特性を維持できるものである。転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図3に示されるように転写ベルト(10)を使用したものが有効である。

【0044】また、画像露光部(11)、除電ランプ(12)等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)等の発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルター等の各種フィルターを用いることもできる。

【0045】これらの光源は、図3に示される工程の他に、光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程又は前露光等の工程に用いられ、感光体(6)に光が照射される。現像ユニット(13)により感光体(6)上に現像されたトナーは、転写紙(14)に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体(6)上に残存するトナーもあり、このようなトナーは、ファークラス(15)及びクリーニングブレード(16)により感光体(6)から除去される。クリーニングは、クリーニングブラシのみで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラス、マグブラシ等が用いられる。電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを負(正)極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られ、また、正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得*

〔下引き層塗工液〕

二酸化チタン粉末
メラミン樹脂
アルキッド樹脂
2-ブタノン

400部
65部
120部
400部

【0050】

〔電荷発生層塗工液〕

チタニルフタロシアニン
ポリビニルブチラール
2-ブタノン

7部
5部
400部

【0051】

〔電荷輸送層塗工液〕

*られる。この現像手段には、公知の方法が適用され、また、除電手段にも公知の方法が採用される。(17)はレジストローラー、(18)は分離爪である。

【0046】本発明は、このような画像形成手段に本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成方法及び画像形成装置である。この画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態でそれら装置内に組み込まれ、着脱自在としたものであってもよい。

10 【0047】図4は、画像形成装置用プロセスカートリッジの1例を示す概略図である。図4に示されるプロセスカートリッジにおいて、(101)は矢印方向に回転するドラムであって、その周辺部には、接触帯電装置(102)、露光装置からの像露光(103)、現像装置(104)、接触転写装置(106)、クリーニングユニット(107)、除電ランプ(108)、定着装置(109)等が設けられており、ここに転写体(105)が供給される。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置(部品)である。本発明はまた、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、定着及びクリーニング手段を有する画像形成装置用プロセスカートリッジであって、上記積層型電子写真感光体を具備することを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジをも提供するものである。

20 【0048】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これら実施例によって本発明は限定されるものではない。なお、部はすべて重量部である。

(実施例1) アルミニウム基体上に、下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液及び保護層塗工液を、その順に塗布、乾燥し、3.5 μ mの下引き層、0.15 μ mの電荷発生層、20 μ mの電荷輸送層、5 μ mの保護層からなる電子写真感光体を作製した。このとき、保護層の塗工はスプレー法により、それ以外は浸漬塗工法により行なった。

30 【0049】

(11)

特開 2002-365822

19

ポリカーボネート
下記構造式の電荷輸送物質

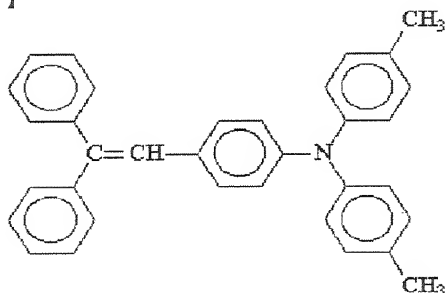
20

10部

8部

【0052】

【化1】



10

テトラヒドロフラン

200部

【0053】

〔保護層塗工液〕
ポリカーボネート
下記構造式の電荷輸送物質

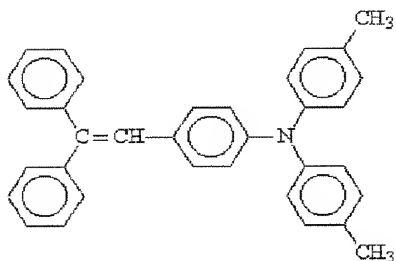
10部

7部

【0054】

【化2】

20



アルミナ微粒子（住友化学工業製AA-03、中心粒径0.3 μm） 6部
分散助剤（ビックケミー製BYK-P104） 0.08部
テトラヒドロフラン 700部
シクロヘキサノン 200部

なお、分散助剤は調合初期に添加した。

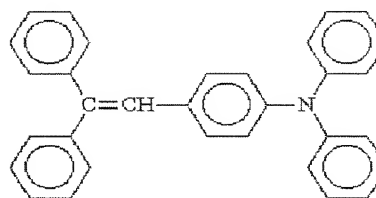
【0055】このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は3.3%であった。また、粒径分布のピークは0.2 μmであり、粒径0.3 μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は1.6%であった。さらに、同様の感光体を、直径30 mmのアルミニウム基体上に作製し、図3に示した電子写真プロセスにて耐久性の評価を実施した。このとき、画像露光は780 nmのレーザ露光とし、帯電は帯電ローラにAC（2 kHz, 1.8 kVpp）+DC（-750 V）を印加した。本プロセスのプロセス速度は125 mm/sとした。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚後においてもほぼ良好であり、5万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は1.9 μmであった。

【0056】（実施例2）実施例1の電荷輸送層及び保

護層で用いた電荷輸送物質を下記構造式のものに変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0057】

【化3】



【0058】このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は4.6%であった。また、粒径分布のピークは0.2 μmであり、粒径0.3 μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は1.2%であった。さらに、実施例1と同様に電子写真

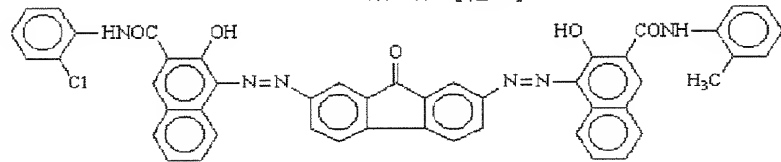
40

50

プロセスでの耐久性について評価したところ、出力画像は、初期及び連続通紙 5 万枚後においてもほぼ良好であり、5 万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $2.2 \mu\text{m}$ であった。

〔電荷発生層塗工液〕
下記構造式のビスアゾ顔料

【0061】



ポリビニルブチラール
2-ブタノン
シクロヘキサノン

12部

5部

200部

400部

【0062】このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は 3.5% であった。また、粒径分布のピークは $0.3 \mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は 26% であった。さらに、実施例 1 と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価したところ、出力画像は、初期及び連続通紙 5 万枚後においてもほぼ良好であり、5 万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。なお、このときの画像露光は 655nm のレーザ露光とした。連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $2.4 \mu\text{m}$ であった。

【0063】（比較例 1）実施例 1 において分散助剤を使用しない以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は 3.7% であった。また、粒径分布のピークは $0.3 \mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は 43% であった。さらに、実施例 1 と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価したところ、出力画像は、連続通紙 5 万枚後において徐々にクリーニング不良による黒スジが発生した。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $2.5 \mu\text{m}$ であった。

【0064】（比較例 2）実施例 2 における保護層添加フィラーをアルミナ微粒子、住友化学工業製 AA-07、中心粒径 $0.7 \mu\text{m}$ に変えた以外は、実施例 2 と同様に電子写真感光体を作成した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は 5.4% であった。また、粒

* 【0059】（実施例 3）実施例 1 で用いた電荷発生層塗工液を下記のものに変え、保護層塗工液の分散助剤を 0.07 部とした以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

* 【0060】

径分布のピークは $0.6 \mu\text{m}$ であった。さらに、実施例 2 と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価したところ、出力画像は、連続通紙 5 万枚後において徐々にクリーニング不良による黒スジが発生した。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $1.8 \mu\text{m}$ であった。

【0065】（実施例 4）実施例 1 の電子写真プロセスにおいて、現像部に供給するトナー中に 0.15% の粉末状ステアリン酸亜鉛を添加して耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙 5 万枚後においてもきわめて良好であり、5 万枚後においても中間調のムラは認められなかった。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $1.4 \mu\text{m}$ であった。

【0066】（実施例 5）実施例 4 の電子写真プロセスにおいて、1000 枚の通紙毎に、非画像形成動作として明部電位までの露光とそれに対する現像部によるトナー現像及びクリーニング部による感光体表面のトナー回収動作のみの繰り返しの 20 秒間実施し、5 万枚の通紙試験を行なった。出力画像は、連続通紙 5 万枚後においてもきわめて良好であり、5 万枚後においても中間調のムラは認められなかった。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗量は $2.1 \mu\text{m}$ であった。さらに、連続通紙 5 万枚後、30℃90%RH の高温高湿環境下において画像出力を行なったところ、画像流れによる解像度低下は認められなかった。

【0067】（実施例 6）実施例 4 の電子写真プロセスにおいて、帯電ローラの両端、非画像部に $50 \mu\text{m}$ 厚の PET フィルムからなるギャップ材を 10mm 幅で設け、帯電ローラを感光体に対して近接配置とした以外は、実施例 4 と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙 5 万枚後においてもきわめて良好であり、5 万枚後においても中間調のムラは認められなかった。また、連続通紙 5 万枚後の感光体の摩耗

量は $1.3\mu\text{m}$ であった。このとき、帯電ローラの表面にはトナー成分等の付着物はほとんどなく、ほぼ初期の状態を維持しており、帯電ローラの耐久性について効果的であることが確認された。

【0068】（実施例7）実施例1のアルミナ微粒子を、住友化学工業製AA-04、中心粒径 $0.4\mu\text{m}$ に変えた以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は4.9%であった。また、粒径分布のピークは $0.3\mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は28%であった。さらに、実施例1と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚後においてもほぼ良好であり、5万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $2.4\mu\text{m}$ であった。この後、同様の画像出力を $30^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ の雰囲気下で実施したところ、画像流れは発生せず感光体表面が清浄に保たれていることが確認された。

【0069】（実施例8）実施例1における分散助剤の添加量を0.1部とした以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は3.2%であった。また、粒径分布のピークは $0.2\mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は11%であった。さらに、実施例1と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚後においてもほぼ良好であり、5万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $1.8\mu\text{m}$ であった。この後、同様の画像出力を $30^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ の雰囲気下で実施したところ、画像流れは発生せず感光体表面が清浄に保たれていることが確認された。

【0070】（実施例9）実施例3におけるアルミナ微粒子を住友化学工業製AA-04、中心粒径 $0.4\mu\text{m}$ に変え、分散助剤の添加量を0.1部とした以外は実施例3と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は4.7%であった。また、粒径分布のピークは $0.3\mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は21%であった。さらに、実施例3と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚

後においてもほぼ良好であり、5万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $2.2\mu\text{m}$ であった。この後、同様の画像出力を $30^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ の雰囲気下で実施したところ、画像流れは発生せず感光体表面が清浄に保たれていることが確認された。

【0071】（比較例3）実施例4において、感光体の保護層にフィラー及び分散助剤を添加しない以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体を実施例4と同様の電子写真プロセスにより耐久性の評価を行なった。出力画像は、初期において良好であったものの、連続通紙5万枚後には感光体表面全面にフィルミングが発生し、クリーニング不良による黒スジとはげしい中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $4.6\mu\text{m}$ であった。さらに連続通紙5万枚後、 $30^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ の高温高湿環境下において画像出力を行なったところ、全面において画像流れが発生した。

【0072】（比較例4）実施例9におけるアルミナ微粒子を信越化学製シリカ微粒子、中心粒径 $0.1\mu\text{m}$ に変えた以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は3.8%であった。また、粒径分布のピークは $0.1\mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は7%であった。さらに、実施例9と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期においては良好であったものの、5万枚後には感光体表面付着物の影響と考えられる中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $2.1\mu\text{m}$ であった。この後、同様の画像出力を $30^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ の雰囲気下で実施したところ、画像流れによる解像性の低下が確認された。

【0073】（実施例10）実施例9における保護層塗工液のアルミナ微粒子を5部とし、分散助剤の添加量を0.08部とした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は3.6%であった。また、粒径分布のピークは $0.3\mu\text{m}$ であり、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は15%であった。さらに、実施例9と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚後においてもほぼ良好であり、5万枚後においてわずかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は $2.6\mu\text{m}$ であった。この後、同様の画像出力を $30^{\circ}\text{C}90\%$

RHの雰囲気下で実施したところ、画像流れは発生せず感光体表面が清浄に保たれていることが確認された。

【0074】（比較例5）実施例9における保護層塗工液のアルミナ微粒子を7.5部とし、分散助剤の添加量を0.12部とした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は6.0%であった。また、粒径分布のピークは0.3μmであり、粒径0.3μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は19%であった。さらに、実施例9と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期及び連続通紙5万枚後においてもほぼ良好であったが、30℃90%RHの雰囲気下では画像流れが発生した。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は1.6μmであった。

【0075】（比較例6）実施例9における保護層塗工液のアルミナ微粒子を4部とし、分散助剤の添加量を0.07部とした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は2.4%であった。また、粒径分布のピークは0.3μmであり、粒径0.3μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は10%であった。さらに、実施例9と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期においてほぼ良好であったが、5万枚後には明らかな中間調のムラが認められた。また、連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は4.1μmであった。

【0076】（比較例7）実施例10における分散助剤の添加量を0.12部とした以外は実施例10と同様にして電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体の保護層断面を、SEMにより観察し保護層中のフィラーの分散状態を調べたところ、任意面内でのフィラーの面積占有率は3.2%であった。また、粒径分布のピークは0.3μmであり、粒径0.3μm以上のフィラーによる占有面積がその平面内での全フィラー占有面積に占める割合は8%であった。さらに、実施例10と同様に電子写真プロセスでの耐久性について評価した。出力画像は、初期には良好であったが連続通紙5万枚後において中間調のムラが認められた。また、30℃90%RHの雰囲気下では画像流れが発生した。連続通紙5万枚後の感光体の摩耗量は1.7μmであった。

【0077】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明によれば、耐摩耗性が高く、しかもフィルミング等の感光体表面劣化の極めて少ない、高精細電子写真プロセスに対して安定かつ優れた画像特性を有する電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジが提供され、複写機、プリンター等の設計、製作分野に寄与するところは多大であるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型電子写真感光体の概略断面図である。

【図2】本発明の他の積層型電子写真感光体の概略断面図である。

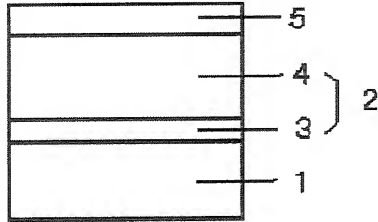
【図3】本発明の画像形成方法及び画像形成装置を示す概略図ある。

【図4】画像形成装置用プロセスカートリッジの1例を示す概略図である。

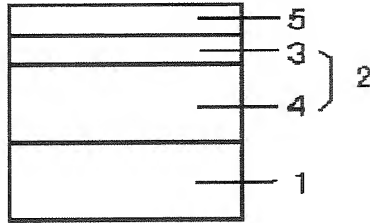
【符号の説明】

- | | |
|-----|--------------|
| 1 | 導電性支持体 |
| 2 | 感光層 |
| 3 | 電荷発生層 |
| 4 | 電荷輸送層 |
| 5 | 保護層 |
| 6 | 感光体 |
| 7 | 転写前チャージャ |
| 8 | クリーニング前チャージャ |
| 9 | 帯電部材 |
| 10 | 転写ベルト |
| 11 | 画像露光部 |
| 12 | 除電ランプ |
| 13 | 現像ユニット |
| 14 | 転写紙 |
| 15 | ファーブラシ |
| 16 | クリーニングブレード |
| 17 | レジストローラ |
| 18 | 分離爪 |
| 101 | 感光ドラム |
| 102 | 接触帯電装置 |
| 103 | 像露光 |
| 104 | 現像装置 |
| 105 | 転写体 |
| 106 | 接触転写装置 |
| 107 | クリーニングブレード |
| 108 | 除電ランプ |
| 109 | 定着装置 |

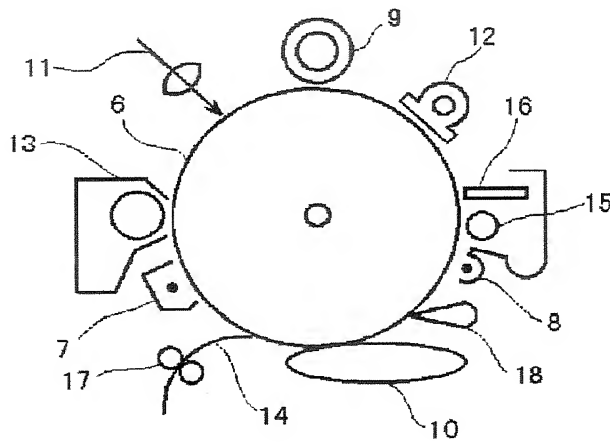
【図 1】



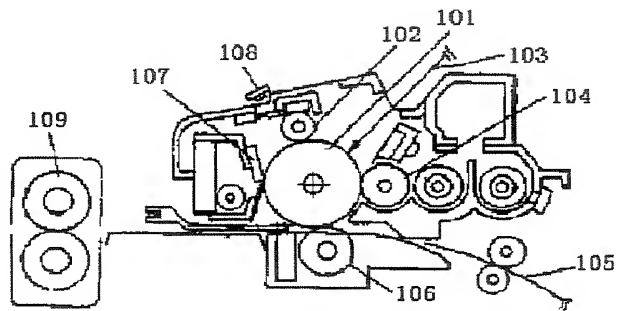
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 新美 達也
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内
(72)発明者 小島 成人
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA08 CA14
2H027 ED08 ED27 EF00
2H068 AA04 AA08 AA21 CA33 FA03
FA27
2H077 AB02 AB15 AB18 AC02 AD06
AD13 EA03 EA11 GA03 GA04
2H200 FA02 FA08 FA09 GA23 GA34
GA45 GA46 GA49 GB02 GB12
GB13 HA02 HA11 HA28 HB12
HB22 HB48 JA02 JB06 JB20
NA06